Korean Chem. Eng. Res., Vol. 50, No. 3, June, 2012, pp. 516-521

연소기체로부터 CO_2를 포집하는 기포 유동층 공정에 관한 모델

최정후*,† · 윤필상* · 김기찬** · 이창근** · 조성호** · 류호정** · 박영철**

*건국대학교 화학공학과
143-701 서울시 광진구 화양동 1
**한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2011년 11월 21일 접수, 2012년 2월 7일 채택)

A Model on a Bubbling Fluidized Bed Process for CO_2 Capture from Flue Gas

Jeong-Hoo Choi*,†, Pil-Sang Youn*, Ki-Chan Kim, Chang-Keun Yi**, Sung-Ho Jo**, Ho-Jung Ryu** and Young-Cheol Park****

**Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea*
***Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea*
(Received 21 November 2011; accepted 7 February 2012)

요 약

본 연구는 연소기체로부터 CO_2 기체를 포집하는 기포 유동층 흡착 및 재생 반응기 공정의 주요 운전변수의 영향을 조사하기 위해서 단순화된 공정모델을 개발하였다. 반응속도와 반응기에서 고체입자의 평균체류시간을 이용하여 흡착탑과 재생탑에서 각 반응 전환율을 계산하였다. 실험실 규모 기포 유동층 공정에 적용하여 CO_2 포집효율에 대한 온도, 기체유속, 고체순환속도, 연소기체 중 수분농도의 영향을 조사하였다. CO_2 포집효율은 흡착탑의 온도 혹은 유속이 증가함에 따라서 감소하였다. 그러나 연소기체의 수분농도 혹은 재생탑의 온도가 증가함에 따라서 증가하였다. 계산된 CO_2 포집효율은 측정값과 잘 일치하였다. 그러나 본 모델은 CO_2 포집효율에 대한 고체순환속도의 영향과 잘 일치하지 않았다. 이의 해석을 위해서는 기체-고체 접촉효율에 대한 이해가 더 필요하였다.

Abstract – This study developed a simple model to investigate effects of important operating parameters on performance of a bubbling-bed adsorber and regenerator system collecting CO_2 from flue gas. The chemical reaction rate was used with mean particles residence time of a reactor to determine the extent of conversion in both adsorber and regenerator reactors. Effects of process parameters - temperature, gas velocity, solid circulation rate, moisture content of feed gas - on CO_2 capture efficiency were investigated in a laboratory scale process. The CO_2 capture efficiency decreased with increasing temperature or gas velocity of the adsorber. However, it increased with increasing the moisture content of the flue gas or the regenerator temperature. The calculated CO_2 capture efficiency agreed to the measured value reasonably well. However the present model did not agree well to the effect of the solid circulation rate on CO_2 capture efficiency. Better understanding on contact efficiency between gas and particles was needed to interpret the effect properly.

Key words: CO_2 Capture, Flue Gas, Fluidized Bed, Dual Bed, Model

1. 서 론

대기중의 CO_2 기체의 축적이 지구 온난화를 가속시키는 중요한 요인들 중의 하나로 굳게 인식되고 있다. 이에 따라 유동층 반응기에서 Na, K, Ca를 기반으로 하는 재생성 흡착제를 사용하여 연소기체로부터 CO_2를 대량으로 포집하는 기술을 찾기 위한 여러 연구가 진행되어 왔다 [1-13]. 기체 수송층 혹은 기포 유동층 흡착탑과 기포 유동층 재생탑으로 구성되는 유동층 CO_2 포집공정은 여러 가능한 장점들로 인하여 연구개발이 진행되고 있다 [12-14]. 발열반응이 있는 흡착탑은 온도 약 70 °C, 흡열반응의 재생탑은 온도 약 200 °C로 비교적 낮은 온도에서 유지되는 본 공정에서, 유동층 반응기는 고정층에 비해서 고른 온도분포를 유지할 수 있어서 운전이 보다 용이한 이점이 있다. Kim 등[13]은 두 개의 기포 유동층으로 구성된 연속식 공정에서 K-계열의 흡착제를 사용하여 CO_2 포집특성과 수력학 특성을 측정하고 고찰하였다. CO_2 포집효율은 연소기체 중 수분의 농도, 혹은 재생반응기의 온도, 혹은 흡착반응기와 재생반응기 사이의 고체순환속도가 증가할수록 증가하였다. 그러나 CO_2 포집효율은 흡착탑의 온도 혹은 유동화속도가 증가할수록 감소하였다. 기체 수송층 흡착반응기는 유동화속도가 입자의 종말속도보다 큰 고속의 유동층으로 반응기의 직경을 감소시킬 수 있는 장점이 있다[14]. 한편 본 공정은 서로 영향을 주는 두 개의 유동층 반응기로 구성되기 때문에

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: choijhoo@konkuk.ac.kr
‡이 논문은 서울과학기술대학교 손재익 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

한 유동층 반응기 공정에 비해서 공정의 성능에 영향을 주는 변수의 수가 두 배로 많으며, 각 변수의 영향을 정량적 혹은 적어도 정성적으로 파악하는 것이 매우 난해하다. 이 경우에 반응공정의 성능을 해석하는 수학적 모델은 반응기 성능에 대한 각 공정변수의 영향을 정량적 혹은 정성적으로 예측할 수 있는 유용한 도구로 사용될 수 있다. 이는 또 실험결과에 대한 체계적인 이해, 설계, 운전에 있어서 많은 시간과 수고와 비용을 절감시켜 줄 수 있어서 매우 유용하다. Choi 등[14]은 Na-계열 재생성 흡착제를 사용하는 기체 수송층 흡착반응기-기포 유동층 재생반응기 공정에서 CO_2 포집 효율에 대한 공정변수의 영향을 예측할 수 있는 수학적 모델을 개발하였다. 이 모델을 에너지기술연구원의 실험실 규모 공정에 적용하여 공정변수의 영향을 고찰하였다. 그들의 모델은 정상상태의 흡착반응기와 재생반응기에서 입자특성으로 흡착제의 입도분포, 밀도, 마모특성, 비산특성, 새 흡착제의 공급량 등을 고려하였다. 각 입도에 대한 질량수지, 흡착 및 재생 반응속도, 입자의 반응기 내 체류시간을 고려하였다. 한편 기포 유동층 흡착반응기는 기체유속이 작기 때문에 기체 수송층 흡착반응기에 비해서 입자마모와 입자비산이 작아 흡착제의 손실이 작은 장점이 있으며, 소규모의 공정에 적합하다. 그러나 정상상태에서 연소기체로부터 CO_2를 포집하는 기포 유동층 흡착반응기-재생반응기 공정에 대한 모델은 아직 연구된 바 없다.

본 연구의 목표는 K-계열의 재생성 흡착제를 사용하여 연소기체로부터 CO_2를 포집하는 정상상태의 기포 유동층 흡착-재생 반응공정에서 포집효율에 대한 공정변수의 영향을 예측할 수 있는 단순한 수학적 모델을 개발하는 데 있다. 유속이 작은 각 기포 유동층 반응기에서 고체의 평균입도, 평균체류시간과 흡착 및 재생 반응속도를 고려하였다. 본 모델을 Kim 등[13]의 실험실 규모 기포 유동층 흡착-재생 반응공정에 적용하여 CO_2 포집효율에 대한 공정변수의 영향을 고찰하였다.

2. 모 델

본 연구에서 고려된 상압 기포 유동층 CO_2 포집공정의 흐름도는 Fig. 1과 같다. CO_2를 함유한 연소기체는 기포 유동층 흡착탑에 유동화 기체로 주입되며, 흡착제 입자를 유동화시키며, 다음의 반응에 의해서 고체입자에 포집된다($K_2CO_3(s)+CO_2(g)+H_2O(g)=2KHCO_3(s)$). 흡착탑은 온도 약 70 ºC로 유지된다. CO_2가 제거된 기체는 비산되는 고체와 함께 사이클론으로 주입되어 기체와 고체가 분리되고, 고체입자는 흡착탑으로 재순환된다. 흡착탑 유동층의 하부에서는 층 입자가 유출되어 재생탑으로 주입된다. 기포 유동층인 재생탑에는 수증기 혹은 포집된 CO_2 기체가 유동화 기체로 주입된다. 재생탑은 온도 약 200 ºC로 유지되며, 위 반응의 역반응에 의해서 CO_2와 H_2O가 방출되면서 흡착제가 재생된다. 재생된 고체입자는 재생탑 하부에서 배출되어 흡착탑으로 순환된다. 유동층에서 마모와 비산에 의해서 손실되는 흡착제의 보충을 위해서 새 흡착제가 흡착탑으로 주입된다.

Fig. 1에서 F_j는 흐름 j 고체의 질량유량, x는 구형 입자의 직경, $p_j(x)$는 질량유량 F_j 고체의 입도분포에 관한 확률밀도함수($p_{bi}(x)$, i=1, 2)는 반응기 내 입자의 입도분포에 관한 확률밀도함수, W_i는 반응기 i의 고체질량($R_i(x)$, i=1, 2)는 반응기내 입자의 마모속도, ($K_i^*(x)$, i=1, 2)는 반응기에서 입자의 비산유출속도($\Psi_i(x)$, i=1, 2)는 집진기(사이클론[15])의 포집 효율을 나타낸다. 흡착반응기의 경우에는 i=1, 재생반응기의 경우에는 i=2이다. 두 유동층의 고체흐름은 완

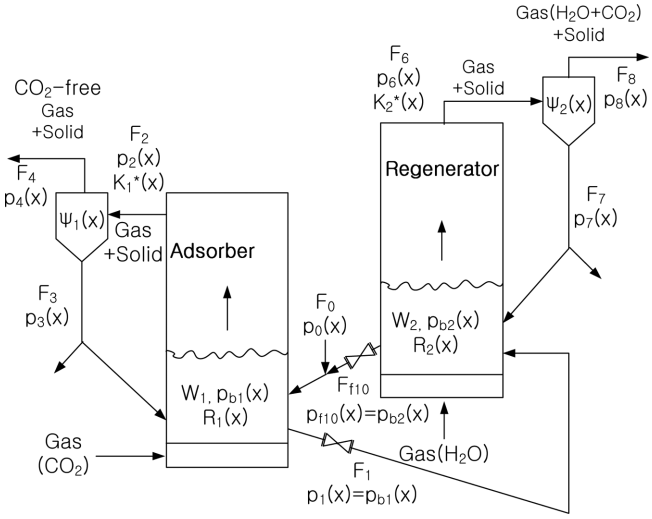

Fig. 1. Schematic diagram of a bubbling fluidized bed CO_2 capture system.

전혼합흐름이고 고체의 밀도는 일정한 것으로 가정된다.

한편 공정에서 사용되는 입자는 비교적 좁은 입도분포를 가지며, 유속이 작은 기포 유동층의 경우에는 유동층에서 고체의 비산과 입자마모를 무시할 수 있다. 이 경우에 각 반응기에서 입자의 반응시간은 다음과 같이 표현되는 입자의 평균체류시간으로 가정될 수 있다[16].

$$\tau_i = W_i / \sum_{outflow(j)} S_{ij} \tag{1}$$

각 반응기에서 반응은 층에서만 발생하는 것으로 간주하였고, 반응기체의 농도는 분배기에서 농도와 층 표면에서 농도의 산술평균으로 단순화할 수 있다.

$$\overline{C}_{ij} = \frac{C_{ij,0} + C_{ij,f}}{2} \tag{2}$$

흡착반응속도와 재생반응속도는 열중량 분석기(thermo-gravimetric analyzer, TGA)에서 측정된 반응속도의 적용이 고려될 수 있다. 한편 유동층 반응기에서 반응조건은 열중량 분석기의 반응조건과 차이가 있고, 완전혼합흐름을 갖는 유동층 내 입자가 체류시간 동안에 접하는 기체농도의 평균값이 모델에서 가정하는 평균농도(예를 들어 Eq. (2)에 의한 평균농도)와 차이가 있다. 이의 보정은 반응기에서 얻어진 결과를 이용하여 역산에 의해서 이루어져야 한다. 결과적으로 반응기에서 얻어진 결과[13](본 논문의 Figs. 3 and 4에서 측정값 참조)를 적용하고, 질량작용의 법칙, 반응속도가 율속단계인 미반응 수축핵 모델(unreacted core model)[16]을 고려하여 얻어진 흡착반응과 재생반응의 속도는 각각 다음과 같이 표현되었다.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1.733\times10^{-7}(1-X)^{2/3}}{d_p} e^{-E_1/RT_1} \overline{C_{CO_2}} \overline{C_{H_2O}}, \quad E_1 = -22.49 \text{ kJ/g mol} \tag{3a}$$

$$\text{B.C.: } X = X_{1i} \text{ at } t=0,\ X = X_{1f} \text{ at } t=\tau_1 \tag{3b}$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{2.243\times10^{-9}(1-\lambda)^{2/3}}{d_p} e^{-E_2/RT_2} \frac{1}{\overline{C_{CO_2}} \overline{C_{H_2O}}}, \quad E_2 = 44.79 \text{ kJ/g mol} \tag{4a}$$

B.C.: $\lambda=0$ at $t=0$, $\lambda=\lambda_f$ at $t=\tau_2$; $X=X_{2i}=X_{1f}$ at $t=0$,
$X=X_{2f}=X_{1f}(1-\lambda_f)$ at $t=\tau_2$ (4b)

위 Eqs. 3(a,b)와 4(a,b)에서 X는 CO_2 흡착반응의 전환율을 나타내고, λ는 재생반응의 전환율을 나타낸다. 기체농도의 단위는 [kg mol/m^3], 입자직경으로는 비표면 평균입경(specific surface mean diameter)를 사용하였으며, 단위는 [m], 시간의 단위는 [s]이다. 동일한 기포 유동층 흐름영역에서 유동층의 흐름형태는 운전조건에 따라 조금은 달라질 것으로 보인다. 그러나 동일한 기포 유동층 흐름영역에서는 본 모델이 잘 적용될 수 있을 것으로 판단되며, 유동층의 흐름영역이 달라질 경우에는 본 반응속도식은 재고되어야 한다.

3. 계산 순서

흡착반응기와 재생반응기의 출구에서 CO_2와 H_2O 농도를 가정하고, 각 반응기에서 CO_2의 제거량($-\Delta n_{1,CO_2}$), 재생량($-\Delta n_{2,CO_2}$), 평균농도($\overline{C_{ij}}$)를 차례로 계산한다. 고체흐름형태가 완전혼합흐름으로 가정된 각 반응기에서 고체 중의 $KHCO_3$의 농도를 다음과 같이 계산한다. 1) 재생로 유동층에서 유출되는 고체 중의 $KHCO_3$의 농도를 가정한다. 이 입자는 흡착탑 유동층으로 주입된다. 2) 흡착탑 유동층에서 평균체류시간만큼 반응한 후 유출되는 입자 내 $KHCO_3$의 농도를 Eqs. 3(a,b)로 계산한다. 이 입자는 재생탑 유동층으로 주입된다. 3) 재생탑 유동층에서 평균체류시간만큼 재생된 후 유출되는 입자 내 $KHCO_3$의 농도를 Eqs. 4(a,b)로 계산한다. 4) 계산된 $KHCO_3$ 농도가 단계 1)에서 초기에 가정된 농도와 허용범위 내에서 일치하는지를 검사한다. 만약 일치하지 않으면 계산단계 1)로 가서 새로운 입자 내 $KHCO_3$ 농도를 가정하여 동일한 계산을 수행하며, 허용범위 내에서 일치하는 값을 얻기까지 반복한다.

결과적으로 흡착반응기에서 기체상으로부터 고체상으로 흡착되는 총괄 CO_2 흡착속도($\Delta N_{1,KHCO_3}$)와 재생반응기에서 고체상으로부터 기체상으로 재생되는 총괄 CO_2 탈착속도($\Delta N_{2,KHCO_3}$)를 계산할 수 있다. 그리고 각 반응기에서 생성 혹은 사라진 CO_2와 $KHCO_3$의 유량 사이에는 다음과 같은 관계가 성립되어야 한다.

$$\Delta N_{1,KHCO_3}=-2\Delta n_{1,CO_2},\ \Delta N_{2,KHCO_3}=-2\Delta n_{2,CO_2} \quad (5a,b)$$

만약 위의 관계가 성립되지 않으면 각 반응기 출구에서 새로운 기체농도를 가정하고, 위의 전체의 계산과정을 수렴할 때까지 반복한다. 기체상의 부피변화를 고려하여 유동화 속도는 산술평균 공탑속도로 하였다.

4. 모사 조건

본 모델을 Kim 등[13]이 보고한 실험공정(흡착탑: 0.11 m i.d., 1.2 m height; 재생탑: 0.11 m i.d., 1.2 m height)에 적용하였다. 이 공정에서는 흡착탑 유동층의 고체를 하부에서 유출하는 대신에 그들이 개발한 기체 수송관(riser)으로 수송하여 흡착탑 유동층 사이클론으로 주입하여 포집한 후 재생탑으로 주입하였다. 이 공정에서 두 반응기는 기포 유동층이다. 흡착탑 유동층의 유동화 속도는 0.105 m/s 이하 이어서 입자마모가 무시될 수 있고, 층에서 비산되는 입자는 상대적으로 매우 작으며, 사이클론에 주입되는 고체는 거의 모두 수송관으로 퍼 올려진 층 입자들이다. 재생탑 유동층의 유속도 0.061 m/s 이하로 작아서 입자마모와 고체비산속도를 무시할 수 있다. 따라서 본 모델의 기포 유동층 공정의 고체순환모델에 부합한다.

Table 2. Composition (mole fraction) of feed gas to adsorber and regenerator [13]

Component	CO_2	H_2O	N_2
Adsorber	0.117	0.190	0.518
Regenerator			1.0

Table 1은 새 흡착제의 입도분포를 나타낸다. 흡착제의 apparent density는 1565 kg/m^3, 비표면 평균직경은 99.5 μm, 25 ºC, 상압에서 최소 유동화 속도는 8.8 mm/s이었다. Table 2는 유동화 기체의 조성을 나타낸다. 흡착 유동층의 유동화 기체로는 N_2, O_2, 수분으로 구성된 합성기체를 사용되었다. N_2/H_2O 몰 비는 항상 9/1로 유지되었다. 재생탑 유동층의 유동화 기체로는 N_2 기체가 사용되었다. 흡착 유동층 고체질량은 3.94 kg, 재생 유동층 고체질량은 3.33 kg이었으며, 모든 모사조건으로는 실험값을 사용하였다.

5. 결과 및 고찰

CO_2 포집효율은 흡착 유동층의 기체상에서 CO_2 몰 수지에 의해서 결정하였다. 포집된 CO_2 몰 수는 입구와 출구 사이의 CO_2 몰 유량 차이에 의해서 결정되었으며, 이는 재생 유동층의 기체 출구에서 CO_2 몰 유량으로 확인될 수 있었다. 포집효율은 주입된 몰 유량에 대한 포집된 몰 유량의 분율로 나타내었다.

Fig. 2는 흡착 유동층의 유동화 기체 중에 수분의 농도에 따른 CO_2 포집효율의 변화를 나타내며, Kim 등[13]에 의해서 측정된 값과 본

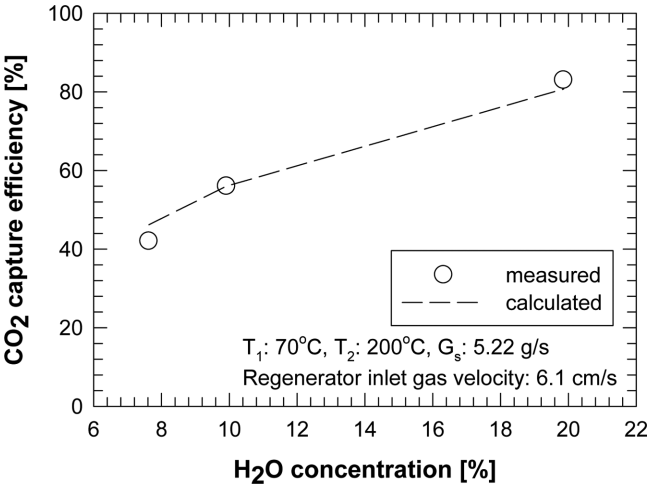

Fig. 2. Effect of moisture concentration of adsorber feed gas on CO_2 capture efficiency (symbol: measured by Kim *et al.*[13], line: model).

Table 1. Size distribution of fresh sorbent (apparent density=1565 kg/m^3; specific surface mean diameter=99.5 μm) [13]

Sieve size range [μm]	0~45	45~53	53~63	63~75	75~106	106~150	150~212	212~300	300~350
Weight fraction	0.014	0.023	0.037	0.069	0.301	0.407	0.143	0.005	0.001

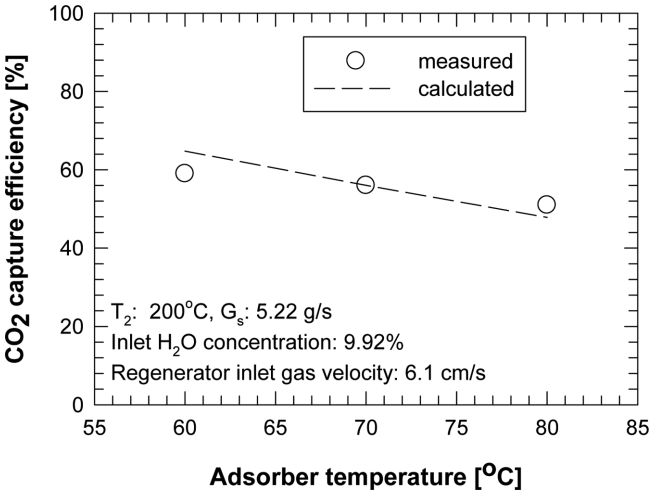

Fig. 3. Effect of adsorber temperature on CO_2 capture efficiency (symbol: measured by Kim *et al.*[13], line: model).

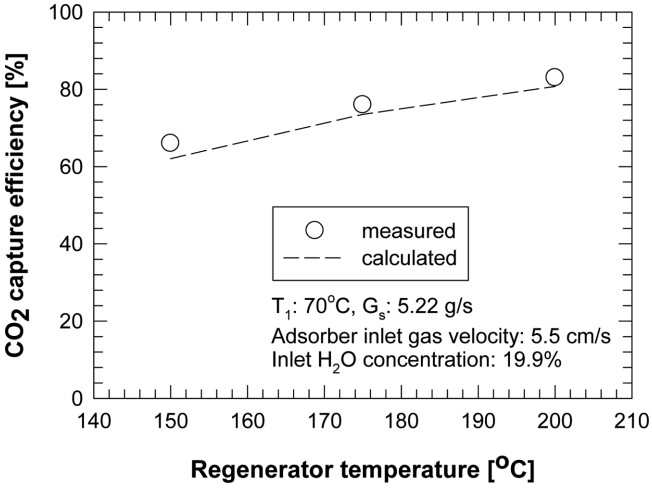

Fig. 4. Effect of regenerator temperature on CO_2 capture efficiency (symbol: measured by Kim *et al.*[13], line: model).

모델에서 예측값의 비교를 나타낸다. 흡착 유동층의 온도는 70 °C, 재생 유동층의 온도는 200 °C, 고체순환속도는 5.2 g/s, 재생 유동층에 주입되는 유동화 기체의 유속은 0.0608 m/s이다. 흡착 유동층에 주입되는 유동화 기체 유속은 0.0477-0.0550 m/s로 수분농도가 증가함에 따라서 증가되었다. 수분의 농도가 증가하면 반응물의 농도가 증가하여 흡착반응의 속도가 증가한다[1]. 따라서 CO_2 포집효율은 증가한다[14]. 그림에서 나타내는 것과 같이 본 모델은 수분농도의 영향을 잘 나타내고 있으며, 측정값과 잘 일치하는 경향을 나타내었다.

Fig. 3은 CO_2 포집효율에 대한 흡착 유동층 온도의 영향을 나타내며, Kim 등[13]의 측정값과 본 모델의 예측값의 비교를 나타낸다. 재생 유동층의 온도는 200 °C, 흡착 유동층에 주입되는 기체 중 수분의 농도는 9.92%, 고체순환속도는 5.2 g/s, 재생 유동층에 주입되는 유동화 기체의 유속은 0.0608 m/s이다. 흡착 유동층에 주입되는 유동화 기체 유속은 0.0475-0.0503 m/s로 온도가 증가함에 따라서 증가되었다. CO_2 흡착반응은 발열반응이기 때문에 온도가 증가함에 따라서 역반응속도가 증가되어, 포집효율은 감소한다[1,14]. 그림에서 나타내는 것과 같이 본 모델은 온도가 증감에 따라서 포집효율이 감소하는 경향은 측정값과 일치하게 예측하나 감소하는 경향이 다소 크게 예측되는 경향을 나타내었다. 이는 흡착반응의 활성화 에너지가 실제와 차이가 있음을 나타내는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 CO_2 포집효율에 대한 재생 유동층 온도의 영향을 나타내며, Kim 등[13]의 측정값과 본 모델의 예측값의 비교를 나타낸다. 흡착 유동층의 온도는 70 °C, 흡착 유동층에 주입되는 기체 중 수분의 농도는 19.9%, 흡착 유동층에 주입되는 유동화 기체의 유속은 0.055 m/s, 고체순환속도는 5.2 g/s이다. 온도가 증가함에 따라서 재생 유동층에 주입되는 유동화 기체의 유속은 0.0543-0.0608 m/s로 증가되었다. 재생반응은 흡열반응이기 때문에 그림에서 나타내는 것과 같이 온도가 증가하면 재생반응이 증가하며, 흡착 유동층으로 순환되는 고체 중의 K_2CO_3의 농도가 증가한다. 따라서 흡착 유동층에 반응속도가 증가되어 CO_2 포집효율은 증가한다[1,14]. 그림에서 나타내는 것과 같이 본 모델의 예측값은 측정값에 비해서 다소 작은 값을 나타내지만 재생 유동층의 온도가 증가함에 따라서 CO_2 포집효율이 증가하는 경향을 잘 나타내었다.

Fig. 5는 CO_2 포집효율에 대한 흡착 유동층 유동화 속도의 영향을

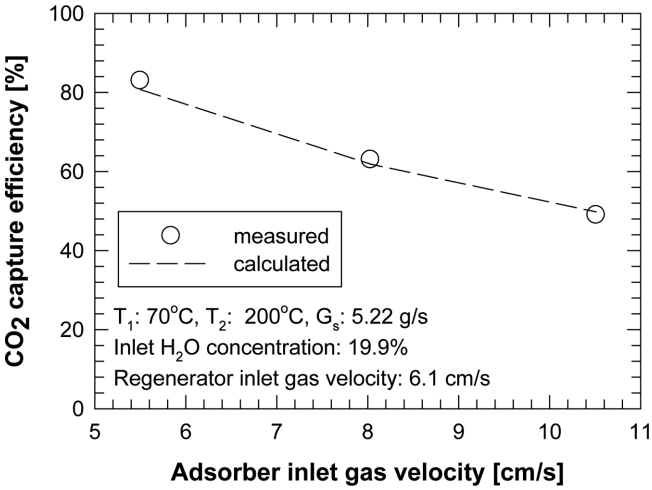

Fig. 5. Effect of adsorber gas velocity on CO_2 capture efficiency (symbol: measured by Kim *et al.*[13], line: model).

나타내며, Kim 등[13]의 측정값과 본 모델의 예측값의 비교를 나타낸다. 흡착 유동층의 온도는 70 °C, 재생 유동층의 온도는 200 °C, 흡착 유동층에 주입되는 기체 중 수분의 농도는 19.9%, 고체순환속도는 5.2 g/s, 재생 유동층에 주입되는 유동화 기체의 유속은 0.0608 m/s이다. 유동화 속도가 증가하면 고체 층에서 기체상의 체류시간이 감소하며, 따라서 포집효율은 감소한다[14]. 본 모델의 예측값은 측정값보다 다소 작은 값을 나타내지만 유속이 증가함에 따라서 감소하는 경향을 잘 나타내고 있다.

Fig. 6는 CO_2 포집효율에 대한 고체순환속도의 영향을 나타내며, Kim 등[13]의 측정값과 본 모델의 예측값의 비교를 나타낸다. 흡착 유동층의 온도는 70 °C, 재생 유동층의 온도는 200 °C, 흡착 유동층에 주입되는 기체 중 수분의 농도는 19.9%, 흡착 유동층에 주입되는 유동화 기체 유속은 0.0550 m/s, 재생 유동층에 주입되는 유동화 기체의 유속은 0.0608 m/s이다. 실험에서 측정된 CO_2 포집효율은 고체순환속도가 증가함에 따라서 증가하는 경향을 나타내었으나, 모델에서 예측값은 거의 영향이 없는 것으로 나타났다. Kim 등[13]의 공정에서는 고체순환속도가 증가하면 각 반응기에서 고체의 평균체류시간은 감소한다. 즉 흡착/재생 반응의 반응시간이 감소한다. 이에

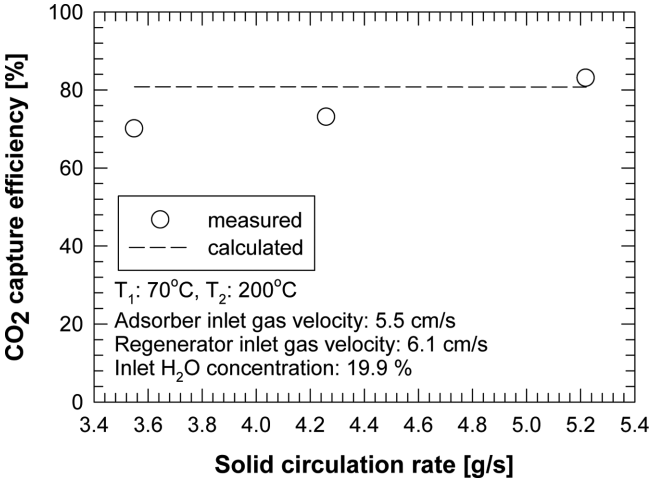

Fig. 6. Effect of solid circulation rate on CO_2 capture efficiency (symbol: measured by Kim *et al.*[13], line: model).

따라 흡착반응 전환율이 감소하고, 흡착반응물의 농도가 높아 흡착반응속도는 빠를 수 있다. 따라서 모델에서는 두 효과가 상쇄되어 고체순환속도의 영향은 거의 없는 것으로 예측된다. 하지만 실험에서 CO_2 포집효율이 증가하는 것은 고체순환속도가 증가하면서 기체-고체 접촉효율이 증가하여 흡착 및 재생 반응속도가 증가되었음을 의미하는 것으로 판단된다. 유동층 반응기에서 기체-고체 반응물의 접촉효율은 반응속도를 측정하는 열중량 분석기에서 환경과 큰 차이가 있으며, 실제 접촉효율이 반응기 성능에 중요한 인자인 것으로 판단된다. Kolbitsch 등[17]은 천연가스를 산소공여입자 NiO로 연소하는 유동층 매체순환연소 모델에서 천연가스와 산소공여입자의 접촉효율을 모델의 주요 인자로 고려한 바 있다. 그러나 본 모델은 이 접촉효율을 고체순환속도에는 상관없이 유동화 흐름형태만의 함수로 고려하고 있고, 흐름의 형태가 변화하지 않는 한은 각 반응기에서 고정된 값으로 고려하기 때문에 측정값의 경향을 적절히 나타내지 못하는 것으로 판단된다. 한편 기포 유동층에서 기체-고체 접촉효율에 대한 고체순환속도의 영향은 거의 보고된 바 없으며, 본 모델의 개선을 위해서 이에 대한 규명이 더 필요하다.

6. 결 론

K-계열 재생성 흡착제를 사용하고, 입자비산에 의한 고체의 손실이 무시될 수 있는 정상상태의 기포 유동층 CO_2 포집공정의 포집효율을 예측할 수 있는 간결한 모델을 제안하였다. 각 기포 유동층 흡착, 재생 반응기에서 고체 입자의 평균입도, 평균체류시간, 반응속도를 고려하였다. 본 모델을 Kim 등[13]의 실험실 규모 공정에 적용하여 공정변수의 영향을 고찰하였다.

본 모델은 연소기체 중 수분농도, 흡착 유동층에 주입되는 기체의 유속, 재생 유동층 온도의 영향을 나타냄에 있어서 기포 유동층 공정에서 측정된 Kim 등[13]의 CO_2 포집효율과 비교적 잘 일치하는 경향을 나타내었다. 흡착 유동층 온도와 고체순환속도의 영향은 모델에서 더 크게 나타났다. 이는 사용된 흡착반응의 활성화 에너지가 실제보다 더 크고, 고체순환속도가 증가하면서 기체-고체 접촉효율이 증가하여 흡착 및 재생 반응속도가 증가되기 때문으로 판단되었다. 유동층 반응기에서 기체-고체 반응물의 접촉효율은 반응속도를 측정하는 열중량 분석기에서 환경과 큰 차이가 있으며, 실제 접촉효율이 반응기 성능에 중요한 인자인 것으로 판단된다. 본 모델의 개선을 위해서 기포 유동층에서 기체-고체 접촉효율에 대한 고체순환속도의 영향에 관한 규명이 더 필요하다.

감 사

본 연구는 2012년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(2010T100200344).

사용기호

$\overline{C_{CO_2}}$, $\overline{C_{H_2O}}$	: average concentration of CO_2 and H_2O gas, respectively [kg mol/m^3]
$C_{ij,o}$, $C_{ij,f}$, $\overline{C_{ij}}$	: inlet, outlet, and average concentration of gaseous reactant j in reactor i [kg mol/m^3]
d_p	: particle diameter [m]
E_i	: activation energy of reaction i [kJ/g mol]
F_j	: solid flow rate of stream j [kg/s]
G_s	: solid circulation rate [kg/s]
$K_i^*(x)$	: particle elutriation rate from bed i [kg/s]
$\Delta N_{i,KHCO_3}$	: total moles of $KHCO_3$ in inflow of solids minus outflow of solids [kg mol/s]
$\Delta n_{i,CO_2}$	: total moles of CO_2 in inflow of gas minus outflow of gas [kg mol/s]
$p_{bi}(x)$	: probability density function of particles in bed i [1/m]
$p_j(x)$	: probability density function of particles in stream j [1/m]
R	: gas constant, 8.314 [kPa m^3/kg mol K]
$R_i(x)$	: particle attrition rate in bed i [m/s]
S_{ij}	: mass flow rate of total particle in outflow stream j from bed i [kg/s]
t	: time [s]
T_i	: temperature of bed i [K]
W_i	: weight of bed i [kg]
x	: spherical particle diameter [m]
X	: conversion of K_2CO_3 to $KHCO_3$ [-]
X_{ii}, X_{if}	: conversion of K_2CO_3 to $KHCO_3$ for in- and out-flow of reactor i [-]

그리이스 문자

λ	: conversion of regeneration reaction [-]
λ_f	: conversion of regeneration for out-flow solid of regeneration reactor [-]
τ_i	: mean particle residence time in reactor i [s]
$\psi(x)$	: cyclone collection efficiency [-]

아래첨자

i	: free index, 1 for adsorber and 2 for regenerator
j	: dummy index

참고문헌

1. Yi, C. K., Hong, S. W., Jo, S. H., Son, J. E. and Choi, J. H., "Absorption and Regeneration Characteristics of a Sorbent for Fluidized-Bed CO_2 Removal Process," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **43**(2), 294-298(2005).
2. Yi, C.-K., Jo, S.-H., Seo, Y., Lee, J.-B. and Ryu, C.-K., "Continuous Operation of the Potassium-Based Dry Sorbent CO_2 Capture Process with Two Fluidized-Bed Reactors," *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **1**(1), 31-36(2007).
3. Lee, J. B., Ryu, C. K., Baek, J.-I., Lee, J. H., Eom, T. H. and Kim, S. H., "Sodium-Based Dry Regenerable Sorbent for Carbon Dioxide Capture from Power Plant Flue Gas," *Ind. Eng. Chem. Research*, **47**(13), 4465-4472(2008).
4. Yi, C.-K., Jo, S.-H. and Seo, Y., "The Effect of Voidage on the CO_2 Sorption Capacity of K-Based Sorbent in a Dual Circulating Fluidized Bed Process," *J. Chem. Eng. Japan*, **41**(7), 691-694(2008).
5. Abanades, J. C., Alonso, M., Rodriguez, N., Gonzalez, B., Grasa, G. and Murillo, R., "Capturing CO_2 from Combustion Flue Gases with a Carbonation Calcination Loop. Experimental Results and Process Development," *Energy Procedia*, **1**(1), 1147-1154(2009).
6. Alonso, M., Rodriguez, N., Grasa, G. and Abanades, J. C., "Modelling of a Fluidized Bed Carbonator Reactor to Capture CO_2 from a Combustion Flue Gas," *Chem. Eng. Sci*., **64**(5), 883-891(2009).
7. Fang, F., Li, Z. and Cai, N., "Continuous CO_2 Capture from Flue Gases Using a Dual Fluidized Bed Reactor with Calcium-Based Sorbent," *Ind. Eng. Chem. Research*, **48**(24), 11140-11147(2009).
8. Park, K.-W., Park, Y. S., Park, Y. C., Jo, S.-H. and Yi, C.-K., "Study of CO_2 Carbonation-Regeneration Characteristics of Potassium-Based Dry Sorbents According to Water Vapor Contents of Inlet Gas and Regeneration Temperature in the Cycle Experiments of Bubbling Fluidized-Bed Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(3), 349-354(2009).
9. Park, Y. C., Jo, S.-H., Park, K.-W., Park, Y. S. and Yi, C.-K., "Effect of Bed Height on the Carbon Dioxide Capture by Carbonation/Regeneration Cyclic Operations Using Dry Potassium-Based Sorbents," *Korean J. Chem. Eng*., **26**(3), 874-878(2009).
10. Seo, Y., Jo, S.-H., Ryu, C. K. and Yi, C.-K., "Effect of Reaction Temperature on CO_2 Capture Using Potassium-based Solid Sorbent in Bubbling Fluidized-bed Reactor," *J. Environ. Eng.*, **135**(6), 473-477(2009).
11. Stroehle, J., Lasheras, A., Galloy, A. and Epple, B., "Simulation of the Carbonate Looping Process for Post-Combustion CO_2 Capture from a Coal-Fired Power Plant," *Chem. Eng. & Tech.*, **32**(3), 435-442(2009).
12. Yi, C.-K., "Advances of Post-Combustion Carbon Capture Technology by Dry Sorbent," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(2), 140-146(2010).
13. Kim, K.-C., Kim, K.-Y., Park,Y. C., Jo, S.-H., Ryu, H.-J. and Yi, C.-K., "Study of Hydrodynamics and Reaction Characteristics of K-Based Solid Sorbents for CO_2 Capture in a Continuous System Composed of Two Bubbling Fluidized-Bed Reactors," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(4), 499-505 (2010).
14. Choi, J.-H., Yi, C.-K. and Jo, S.-H., "A Model on an Entrained Bed-Bubbling Bed Process for CO_2 Capture from Flue Gas," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(4), 1144-1147(2011).
15. Lapple, C. E., "Processes Use Many Collection Types," *Chem. Eng.*, **58**, 144-151(1951).
16. Kunii, D. and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston(1991).
17. Kolbitsch, P., Proll, T. and Hofbauer, H., "Modeling of a 120 kW Chemical Looping Combustion Reactor System Using a Ni-based Oxygen Carrier," *Chem. Eng. Sci*., **64**(1), 99-108(2009).